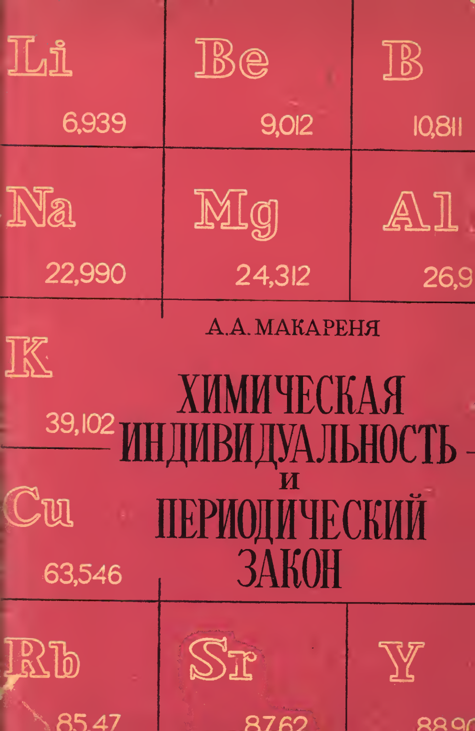

Li
6,939
Be
9,012
B
10,811
Na
22,990
Mg
24,312
Al
26,9
K
39,102
Cu
63,546
Rb
85,47
Sr
87,62
Y
88,90
А. А. МАКАРЕНЯ
ХИМИЧЕСКАЯ ИНДИВИДУАЛЬНОСТЬ И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

ОБЩЕСТВО «ЗНАНИЕ» РСФСР
Ленинградская организация

Кандидат химических наук А. А. МАКАРЕНЯ

ХИМИЧЕСКАЯ ИНДИВИДУАЛЬНОСТЬ И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Ленинград
1975

540
М15

М15 **МАКАРЕНЯ А. А.**

Химическая индивидуальность и периодический закон. Л., «Знание», 1975.

40 с. (О-во «Знание» РСФСР. Ленингр. организация).

Цель брошюры — познакомить широкий круг читателей с понятием об индивидуальных свойствах элементов, благодаря которым те или иные вещества находят широкое практическое применение (серебро — в фотографии, германий — в полупроводниковой технике, алмаз — в ювелирном деле и т. д.).

Вместе с тем возникает задача замены указанных веществ другими, и здесь приходится использовать понятия об аналогии, подобии и моделировании свойств.

$М \frac{20501-029}{073(2)-74}$ 27—74 540

Рекомендована к изданию научно-методическим советом по пропаганде химических знаний при Правлении Ленинградской организации общества «Знание» РСФСР.

АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ МАКАРЕНЯ

Химическая индивидуальность и периодический закон

Научный редактор
доктор хим. наук Я. М. СЛОБОДИН

Ответственный за выпуск референт Правления Ленинградской организации общества «Знание» РСФСР Г. А. КИСЛОВА

Редактор Л. В. ПАВЛОВА
Обложка работы Д. Р. СТЕВАНОВИЧА
Технический редактор Е. С. ПОДЪЯБЛОНСКАЯ
Корректор О. Г. СЕМЕНОВА

М-60152 Сдано в набор 20/VIII-74 г. Подписано к печати 20/XII-74 г. Формат 84×108¹/₃₂. Печ. л. 1,25. (Усл. печ. л. 2,1). Уч.-изд. л. 2,17. Бумага тип. № 3 Тираж 18 000 экз. Заказ № 8464. Цена 7 коп.

Ленинградская организация общества «Знание» РСФСР 192104, Ленинград, Литейный пр., 42

Производственно-полиграфическое объединение № 1 Ленупрполиграфиздата. Пушкинское производство

Термин «индивидуальность» стал сейчас настолько употребительным, что его ежедневно можно увидеть на страницах газет или услышать в радиопередаче, речи собеседника и т. д. Столь частое к нему обращение — знамение времени, свидетельство объективных закономерностей в жизни общества в целом и отдельных его представителей (индивидуумов). «Право» на индивидуальность есть следствие социального и духовного развития человека. В нашей стране и других странах социализма особенно отчетливо видно, что подлинный расцвет личности, ее индивидуальности возможен только в условиях политической, экономической и социальной свободы. Здесь индивидуальное не становится антиподом коллективного, то есть не перерастает в эгоизм, эгоцентризм или индивидуализм и другие явления антиобщественного проявления личности.

Авторы современного «Словаря иностранных слов» [1] дают толкование этого слова только применительно к человеческой личности (individuum — неделимое, особь) и трактуют его — в обобщенном смысле — как совокупность психических свойств, особенностей и опыта каждой личности, отличающих ее от других.

Итак, слово индивидуальность происходит от слова индивидуум. Если мы снова прибегнем к помощи словаря [2], то прочитаем «Индивид, индивидуум (латин-

[1] Словарь иностранных слов. М., «Советская энциклопедия», 1964, стр. 251.

[2] Большая энциклопедия. Под ред. С. Н. **Южакова**, т. 10, Спб., «Просвещение», 1903, стр. 70.

ское), собственно «вещь, которая не может быть делима, не переставая оставаться тем, чем она была раньше. Отсюда индивидуумом называется всякое само для себя существующее организованное существо, в котором каждая отдельная часть нераздельно принадлежит к целому. Индивидуум — в естественноисторическом отношении см. неделимое, особь».

Наконец, возьмем в руки еще один словарь[1], где статья «Индивидуальность» написана Владимиром Соловьевым, который был не только редактором отдела философии, но и идеологом постижения истины лишь с помощью **«цельного»** знания.

По Соловьеву «индивидуальность в самом широком смысле — отличительная особенность какого-либо существа или предмета, свойственная ему одному между всеми и делающая его тем, чем он есть, в более тесном смысле термин относится к одним одушевленным существам, а в теснейшем — только к единичным людям. Индивидуальность есть нечто положительное и неисчерпаемое никакими отвлеченными определениями. Разум может указывать только на значение этой стороны бытия в общем ходе космического и исторического процесса. Всякое развитие есть выделение индивидуальных образований из первоначальной слитности и безразличия. Новейшая наука (особенно со времен Канта и Лапласа) все более и более стремится представить историю мира как процесса такого развития или постепенной индивидуализации бытия. В истории человечества индивидуальность становится сознательною и самосознательною **личностью»**[2].

Не прибегая к философскому уточнению этих высказанных в разные годы определений, можно заметить, что главными признаками индивидуальности авторы считают неповторимость, самобытность, целостность. И если этими качествами природа наделила человека, то, изучая мир, природу вещей и их эволюцию, познающий человек находил «высокие черты» индивидуальности в объектах неживой природы. Это оказалось возможным не только тогда, когда человек ставил стихию

---

[1] Энциклопедический словарь Брокгауза и Эфрона. Т. 26, Спб., 1891, стр. 67.
[2] Там же.

выше себя (на заре человеческой цивилизации), но и много столетий спустя, ибо, познакомившись с множественностью объектов, научившись их сравнивать и систематизировать, человек (ученый) познал особую роль в теории и практике индивидуальных черт объектов одного и того же рода.

Но если система «человек — мир» это — открытая система, то молекулярные системы (изучаемые макрофизикой, химией и молекулярной биологией) являются закрытыми. Исследуя этот вопрос, В. М. Бехтерев замечал: «Каждая индивидуальность (здесь понимается как индивидуум, особь — *А. М.*) может быть различной сложности, но она представляет всегда определенную гармонию частей и обладает **своей формой**, своей относительной **устойчивостью** системы... Гармония частей есть основа индивидуальности...»[1] (то есть целостности — *А. М.*).

Переводя это утверждение о гармонии и взаимосвязанности свойств на замкнутые физические, химические и биологические системы, можно заметить, что здесь индивидуальность выражается через целостность. Однако, целостность лишь один из атрибутов индивидуальности. Целостными могут быть несколько аналогичных систем. Целостность — лишь первое, так сказать, изначальное условие индивидуальности. Без целостности не может быть индивидуальности[2]. Обязательный признак индивидуальности — отличие даже в сходном. Индивидуальность элемента — инвариант элемент-аналогии[3]. Наличием химической индивидуальности обеспечено многообразие окружающего нас мира. Индивидуальность и аналогия (сходство) — это две стороны химической эволюции. Вот почему вся эта проблема носит методологический, общенаучный характер.

Такой подход к пониманию химической индивидуальности, связанной с взаимодействием материальных

---

[1] Бехтерев В. М. Общие основы рефлексологии человека. Изд. 3, Л., ГИЗ, 1926, стр. 350.

[2] Целостность в химии закреплена законом сохранения ядерных зарядов при химических реакциях и замкнутостью химических систем в определенном интервале внешних условий.

[3] Косвенным подтверждением оправданности такого методологического подхода к рассмотрению химических объектов было аналогичное рассмотрение поведения биологических объектов (в зоологии и ботанике).

объектов химических систем, начал формироваться после работ Р. Бойля, который не только назвал химию наукой о химических элементах, но и явился создателем качественного химического анализа. Качественные химические реакции (реакции осаждения, «цветные» реакции) были первыми индикаторами химической индивидуальности.

Впервые на правильное место понятия индивидуальности элементов в системе общенаучных (методологических) положений указал Д. И. Менделеев, в ходе открытия периодического закона ясно осознавший соотношение между индивидуальным (единичным), особенным (специфическим) и всеобщим. Индивидуальными могли быть те свойства, которые определялись только местом элемента в системе. Менделеевский метод предсказания свойств отдельного элемента как раз и основывался на учете особенностей изменения свойств в данном ряду и группе, а также в соседних группах и рядах. Иными словами, **сравнительный** метод Д. И. Менделеева — метод максимального приближения к оценке **индивидуального** путем учета **особенностей** изменения свойств **элемент-аналогов** по группе и периоду. Индивидуальность элемента есть «пересечение особенностей» изменения свойств его аналогов (гомологов, если иметь в виду «генетическую» связь).

Анализируя положение химии среди других естественных наук, Д. И. Менделеев отмечал: «...Химия сперва была только особою главою из физики. Но постепенно обогащаясь своеобразными наблюдениями, она мало-помалу обособилась, нашла свои устои и, оставаясь связанною со всем теоретическим и прикладным естествознанием, выработала и продолжает развивать свой особый кругозор... Если науки об организмах неизбежно приводят к пониманию индивидуальных особенностей, а науки физико-математического содержания стараются устранить совершенно это понятие об индивидуализме, то химия уже своим учением о самостоятельности химических элементов, очевидно, занимает срединное положение, оправдывающее тот интерес, который она представляет для философской мысли» [1].

---

[1] Менделеев Д. И. Соч., т. 15, стр. 631.

ПОНЯТИЕ «ИНДИВИДУАЛЬНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ» И ФОРМИРОВАНИЕ УЧЕНИЯ О ПЕРИОДИЧНОСТИ

По всеобщему признанию Р. Бойль считается основателем учения об индивидуальности химических элементов и — как следствие правильной постановки задачи — качественного химического анализа. При разработке классификации элементов А. Лавуазье был вынужден переходить от констатации индивидуального к выявлению сходного. В этом большое значение он отводил кислородным соединениям, что было в духе его времени.

Изучение истории открытия периодического закона показало, что Менделееву пришлось абстрагироваться не только от индивидуальных подробностей, но и от специфических закономерностей, приняв два основных или коренных свойства элементов: атомный вес и способность образовывать ограниченное число форм соединений[1]. Об атомном весе уже много писалось. Что же такое форма соединений?

Вот здесь нам придется вспомнить слова В. М. Бехтерева об определенной гармонии частей и форме, в которой индивидуальность себя проявляет, а также об относительной устойчивости системы. По-видимому, неслучайно Менделеев, находившийся в молодости под сильным влиянием биологических концепций, развивал представления и об индивидуальности, и о форме соединений.

Под формой соединения не надо понимать нечто адекватное понятиям валентность и химическая формула. Форма соединения есть обобщенная форма записи различных химических формул, которыми могут быть объединены различные классы соединений одного элемента. От одной формулы к другой, как считал Д. И. Менделеев, можно перейти **путем замещения.** Элементы, находящиеся в одной группе системы, должны иметь одинаковые **предельные** формы. Этими общими формами могут быть обобщены не только продукты реакций замещения, но и присоединения (то есть молекулярные соединения). Например, формулой RX_5 можно выразить и PCl_5 и PH_4Cl.

---

[1] См. подробнее: Макареня А. А., Трифонов Д. Н. Периодический закон Д. И. Менделеева. М., «Просвещение», 1969.

Таким образом, понятие «форма соединения» максимально отвечало той абстракции, которую в ходе открытия периодического закона осуществил Менделеев, переходя от конкретных веществ к элементам RX . . . RX_8.

Он впоследствии (1871) писал: «Из всех свойств элементов, подлежащих точному измерению, накопился большой запас данных поныне только для двух: для атомных весов и для способности к образованию различных форм соединений» [1].

Завершая анализ истории открытия периодического закона и изложение его содержания, Д. И. Менделеев писал в той же статье 1871 г.: «Итак, необходимо признать в величинах атомного веса элементов сходство или близость разностей для соответствующих членов и **индивидуальные отступления**, делающие эти разности не совершенно одинаковыми. Точно так же необходимо различать у элементов общие их свойства, находящиеся в периодической зависимости от атомных весов (например, способность давать известные формы окисления — это свойство само по себе периодично), и индивидуальные свойства, зависящие от упомянутых выше отступлений» [2].

И сам Менделеев, и многие его последователи не раз отмечали, что раскрытие соотношения между индивидуальными и общими свойствами химических элементов явилось определяющим в отыскании периодического закона и системы элементов. Так, в 1889/90 учебном году, читая последний раз свой курс неорганической химии в университете, Д. И. Менделеев обрисовал состояние вопроса о систематике элементов накануне открытия периодического закона следующим образом: «...прежде казалось так, что элементы представляют столь своеобразные, столь самостоятельные категории, субстраты изучения природы, что надобно было покоряться совершенно сведениям, почерпнутым об элементах. Ну, вот есть железо, марганец, кремний, сера, но чего нет, отчего нет — совсем не видно, совсем не ясно, почему это есть, а чего-то промежуточного нет... Другими словами, нужно было при знакомстве с элемента-

[1] Менделеев Д. И. Периодический закон. Основные статьи. М., изд. АН СССР, 1958, стр. 103.

[2] Там же, стр. 159.

ми, так сказать, каждый из них узнавать в отдельности. Конечно, некоторые обобщения уже родились в том смысле, что семейства элементов стали известны, например, галоиды, щелочные металлы. Такого рода систематика есть уже успех, но связь групп была совершенно неясна, тут галоиды, тут щелочные металлы, тут металлы, подобные цинку; друг в друга они точно так же не превращаются, как одна семья в другую. Другими словами, неизвестно было, как эти семьи между собою связаны»[1].

Здесь, не упоминая термина «индивидуальность», Менделеев говорил именно о том, что стояла задача перехода от индивидуального к отысканию общего.

Возникает вопрос, каким образом удалось Менделееву сочетать представления об индивидуальности элементов с учением о периодичности, подчиняющим эти индивидуальности общему началу, изучение каких свойств элементов привело к органическому единству индивидуального и общего?

При ответе на эти вопросы следует также учитывать, что к 1869 г. было известно только 63 элемента.

Каким-либо путем определить число элементов и тогда независимо от их систематизации решить, сколько элементов должно находиться в группах или рядах системы, было принципиально невозможно. И это несмотря на то, что в 1861 г. был установлен закон об индивидуальности спектров элементов.

Совершенно очевидно, что до выявления внутреннего строения атома (спектроскопия) и ядра (ядерная физика) не могло быть и речи о раскрытии физической индивидуальности атома.

К 1869 г. еще не были закончены дискуссии о постоянной и переменной валентности, о выборе характеристической или главной валентности, о сходстве и различии сил, ведущих к образованию атомных (бинарных) и молекулярных (комплексных) соединений. Сама величина валентности могла быть определена либо из истинной формулы соединения (как правило, для соединений с молекулярным строением), либо из простейшей формулы. Но совершенно ясно теперь (а некоторым ученым

[1] Менделеев Д. И. Избранные лекции по химии. М., «Высшая школа». 1968, стр. 156.

это было ясно и тогда), сколь различны эти подходы.

Формальная сторона понятия валентность явно превалировала над содержательной, над теми различиями, которые существовали в типах связи, классах соединений, их устойчивости и реакционной способности. Давно уже среди химиков, развивавших идею индивидуальности элементов, качественной цельности соединения, бытовало мнение о том, что в разных соединениях состояние атома неодинаково (это и различие теплородных оболочек у Дальтона, и разное «смещение» зарядов в атомах у Берцелиуса, и различное напряжение сил, связывающих атомы, у Бутлерова).

Так, К. Л. Бертолле в «Очерках химической статики» писал в 1803 г.: «Химическое взаимодействие вещества зависит не только от сродства, являющегося свойством соединявшихся частей, но и количества. Оно зависит еще от **состояния** (подчеркнуто мною — *А. М.*), в котором эти части находятся, либо при настоящем соединении исчезает большая или меньшая часть сродства, либо при расширении или сближении этих частей изменяется их взаимное расстояние: это суть условия, которые, видоизменяя свойства элементарных частей вещества, образуют то, что я называю его конституцией. . .» [1].

Таким образом, центральной задачей Менделеева стала задача выявления таких общих свойств, которые могли бы «обходиться без учета» изменений в состоянии атома. Таким свойством оказалась способность всех элементов образовывать соединения определенной формы, проявлять химическую активность.

С рассмотрения некоторых свойств и явлений, которые оказались особо интересными для решения указанной проблемы, — изоморфизма и удельных объемов — началась научная деятельность Д. И. Менделеева. Первыми элементами, выделяющимися среди других своей индивидуальностью, на которые он обратил главное внимание, были кремний и углерод.

При сравнении этих двух элементов-аналогов выяснилось, что несмотря на сходство их простейших соединений по составу и свойствам (CO_2 и SiO_2 — кислотные окислы, дающие слабые кислоты CH_4 и SiH_4 — малоак-

[1] Цит. по книге: Шептунова З. И. Химическое соединение и химический индивид. М., «Наука», 1972, стр. 39—40.

тивные гидриды неметаллов), существуют и значительные различия. Двуокись углерода газообразна при обычных условиях, для нее было применимо понятие молекулы. Для кремнезема в течение длительного времени не удавалось определить даже простейшую формулу. Кислородные соединения кремния не имели молекулярного строения.

Углерод легко образовывал цепи (органические молекулы), в которых устойчивым звеном были связи

$$\begin{array}{ccccccc} & | & & | & & | & \\ - & C & - & C & - & C & - \\ & | & & | & & | & \end{array}$$

Кремний тоже охотно образовывал цепи, но другого типа:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & | & & & & | & \\ & & & O & & & & O & \\ & & & | & & & & | & \\ - & O & - & Si & - & O & - & Si & - O - \\ & & & | & & & & | & \\ & & & O & & & & O & \\ & & & | & & & & | & \end{array}$$

Органические соединения углерода имели определенный состав, кислородные соединения кремния относили к соединениям переменного состава.

Неопределенные соединения, как оказалось, способны давать и некоторые другие элементы, такие как бор и фосфор. Говоря о способности этих элементов образовывать соли и подчеркивая неопределенность состава многих их соединений, Менделеев отмечал в 1864 г. «...Неопределенные соединения суть соединения по сходству (растворы, сплавы, изоморфные смеси образуются преимущественно сходными телами), а истинные химические соединения суть соединения по различию — соединения тел с далекими свойствами».

На Химическом конгрессе в Карлсруэ (1860) выявилось наличие двух направлений в изучении связи свойств веществ и состава. Центральным понятием первого направления являлось понятие атом, второго — молекула. Следовательно, свойства веществ в первом случае рассматривались как слагающиеся из свойств, приходящихся на долю каждого из атомов, во втором — они оп-

ределялись из свойств составляющих его молекул. Первое направление наибольших результатов достигло в неорганической химии, второе — в органической.

Разрабатывая вопросы классификации соединений, Менделеев неминуемо должен был подойти к решению более общего вопроса — к классификации элементов. Оба эти понятия — химическое соединение и химический элемент — стали центральными в его творчестве, они определили особенности разработки естественной системы элементов. Соотношение между индивидуальными характеристиками вещества и более общими характеристиками — свойствами класса соединений — вот что находилось в центре внимания Д. И. Менделеева. Так, уже в студенческой диссертации «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» (1854) Д. И. Менделеев отмечает, что во времена Гаюи считалось: каждому составу отвечает своя кристаллическая форма. Исключением оказались только так называемые **«предельные формы»** — такие как куб, октаэдр, ромбический додекаэдр. В этих формах кристаллизовались различные по составу простые и сложные вещества. «Здесь формы сходны потому, — замечает Д. И. Менделеев, — что они подошли к **пределу** изменчивости форм»[1] (подчеркнуто мною — *А. М.*).

Таким образом, на основе изучения кристаллических форм соединений и их связи с составом Д. И. Менделеев пришел к выводу о возможном подчинении индивидуального (состав) общему (кристаллическая форма). Действительно, число типов кристаллических форм значительно уступает числу возможных химических соединений.

Изучая явления изоморфизма, Менделеев пришел к другому выводу о соотношении индивидуального и общего: некоторые соединения двух различных элементов оказывались изоморфными. Но эта изоморфность проявлялась не для всех ступеней окисления элементов в сравниваемых соединениях, а лишь для некоторых, в том числе высших. Так, например, оказались изоморфными квасцы состава $R_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$, где R — элемент в степени окисления, равной трем. Или другой пример: высшие формы таких различных элементов, как хлор и

[1] Менделеев Д. И. Соч., т. 1, стр. 16.

марганец ($KClO_4$ и $KMnO_4$). Было замечено, что образование изоморфных смесей возможно и в ином случае, когда концентрация одного из веществ заметно уступает концентрации другого. Таким образом, здесь потеря индивидуальности могла быть объяснена другими причинами (вплоть до механического включения) [1].

Рассмотрение этих вопросов заставило Менделеева искать связь между классами соединений или рядами их, имеющими общие формулы. Причину различия между ними он видел в «природе элементов».

В этих условиях понятие «форма химического соединения» приобретало важное качественное и количественное значение. Подобно тому как атомный вес стал мерой качественной и количественной характеристики понятий атом, так для химического соединения такая мера должна быть выражена по крайней мере через два параметра — молекулярный вес (связанный с формулой) и форму соединения, связанную с типом соединения и его химическим строением. «...Означив формулу сложного тела, выражают этим целый ряд понятий, соединенных с представлением о сложном определенном соединении, и в то же время означается качественный и количественный состав вещества... Таким образом, две буквы и цифра H_2O говорят химику целую историю вещества» [2].

Подчеркивая специфику взаимодействия атомов в жидких и твердых веществах, Менделеев указывал на ограниченность применения понятия «молекула» и следующим образом отмечал особенности связи свойств с составом: «...для тел твердых и жидких, в которых частицы сближены сравнительно с газами и парами — уже должно ждать значительного усложнения, то есть зависимость всяких свойств не только от веса частиц, но и от их состава или качества, или от свойств и **индивидуальных химических особенностей** атомов, частицы образующих...» [3].

---

[1] В 1854 г. Е. Раммельсберг показал, что при кристаллизации из смешанных растворов железного и цинкового купоросов выделяются кристаллы, характерные для сульфата железа. Впоследствии эта идея о сходстве и потере индивидуальности получила развитие в методе соосаждения в аналитической химии и «носителей» в радиохимии.

[2] Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 13, т. 1, стр. 104.

[3] Там же, стр. 237.

Учет индивидуальных особенностей атомов при переходе от одного соединения к другому или в простых веществах одного и того же элемента (аллотропия) или одного и того же соединения (полиморфизм) Менделеев связывал с необходимостью выявления химического и физического состояния атомов.

Следовательно, понятие об индивидуальности атомов было призвано отразить особенности строения неорганических веществ на химическом, то есть качественном уровне.

Любая классификация простых или сложных веществ оказывалась относительной. Для того чтобы установить связь между ними, надо было подняться на более высокую ступень абстракции. Таким абстрактным понятием являлось понятие «химический элемент». «...Всякий из нас понимает, — писал Д. И. Менделеев в 1869 г., — что при всей перемене в свойствах простых тел, в свободном их состоянии **нечто** остается постоянным, и при переходе элемента в соединение это **нечто** — материальное и составляет характеристику соединений, заключающих данный элемент. В этом отношении поныне известно только одно числовое данное, это именно атомный вес, свойственный элементу. Величина атомного веса, по самому существу предмета, есть данное, относящееся не к самому состоянию отдельного простого тела, а к той материальной части, которая обща к свободному простому телу и всем его соединениям» [1].

О тесной связи изучения проблемы классификации элементов с классификацией соединений Менделеев писал в статье: «О соотношении свойств с атомным весом элементов» (март 1869 г.): «Систематическое распределение элементов подвергалось в истории нашей науки многим разнообразным превратностям. Наиболее распространенное разделение их на металлы и металлоиды опирается как на физические различия, замечаемые между многими **простыми телами**, так и на различия в характере **окислов** и соответственных им **соединений**» [2].

Неудивительно, что в первых формулировках периодического закона все три понятия — элемент, соедине-

[1] Менделеев Д. И. Периодический закон, М., изд. АН СССР, 1958, стр. 17.
[2] Там же, стр. 10.

ние и периодичность — оказались взаимосвязанными («Свойства элементов, простых веществ, форма и свойства соединений находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов»). В этом определении нашел воплощение переход от конкретных свойств, связанных с понятием «химическое соединение», к «коренным» или общим свойствам, связанным с понятием «химический элемент». «Признают чересчур многое индивидуальным... Связать эти индивидуальности общею идеею — цель моей естественной системы»[1].

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ПОНЯТИЯМИ «ИНДИВИДУАЛЬНОСТЬ» И «ПЕРИОДИЧНОСТЬ» ПОСЛЕ ОТКРЫТИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Центральными понятиями учения о периодичности явились понятия о «периодичности изменения свойств элементов» и о «месте элемента в системе», свидетельствующие о своеобразии отражения закона в форме системы или таблицы. Важными категориями, характеризующими взаимоотношение разнообразных свойств элементов, являются категории общего (единого), специфического (особенного) и индивидуального (единичного). Заметим, что эти категории разрабатывались в XIX в. как в естественных (биология, химия), так и в гуманитарных (филология, социология, философия) науках[2].

«Кроме пространственных и временных отношений, выражающихся скоростями, формами, изомерией...,— писал Д. И. Менделеев, — есть отношения индивидуальные, например, функции химические, скажем, галоидные или щелочные и т. п.»[3].

Под общими свойствами понимаются свойства, преж-

---

[1] Менделеев Д. И. Научный архив. Периодический закон. Отв. ред. Б. М. Кедров. М.—Л., изд. АН СССР, 1953, стр. 618.

[2] Характерно, что в одной из работ Д. И. Менделеева («Толковый тариф») сравниваются оба эти направления и подчеркивается, что скачок от личных интересов отдельных людей прямо к интересам государственным составляет такой же пропуск, как скачок от единиц к тысячам, или от атомов «прямо к телам».

[3] Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 3, Спб., 1887. Заметки на полях личного экземпляра (Библиотека Д. И. Менделеева, т. 1041).

де всего относящиеся к понятию элемент и являющиеся едиными конкретными характеристиками атома как целого. Такие свойства Д. И. Менделеев называл «коренными» и первым из них он считал атомный вес элемента.

Что же касается свойств соединений, то они могут быть обобщены в рамках определенной совокупности соединений, причем в основу выделения совокупности можно положить разнообразные критерии. Такие свойства будут называться специфическими или особенными (к ним относятся металлические или неметаллические свойства простых веществ, кислотно-основные свойства соединений и т. д.).

Под индивидуальными свойствами в этом случае надо понимать те специфические свойства, которые отличают два элемент-аналога или два соединения одного класса (различная растворимость сульфатов магния и кальция). Издавна такие свойства изучались в качественном химическом анализе.

Таким образом, если раньше — до открытия периодического закона — изучение индивидуальных свойств элемента проводилось лишь в результате накопления экспериментальных данных, то теперь оказалось возможным целенаправленное изучение индивидуальных характеристик атомов, молекул, кристаллов, радикалов и иных фрагментов соединений.

После открытия периодического закона в химии произошли важные изменения: осуществлялось выделение общей химии как науки (в чем Д. И. Менделеев имел предшественников в лице Лавуазье, Дальтона, Авогадро, Берцелиуса, Жерара и Лорана, Дюма и Канниццаро), происходила и дифференциация органической и неорганической химии на ряд областей. Все это способствовало широкому изучению свойств элементов. Если раньше в химии совершился путь от индивидуального к всеобщему (кульминационной точкой в выявлении общей идеи стало, по словам Д. И. Менделеева, открытие периодического закона), то после 1869 г. началась разработка **теории индивидуального** на базе раскрытия специфических закономерностей (особенности изменений свойств в группах и рядах системы, в различных классах соединений).

При этом в соответствии с внутренним строением атомов, отражением которых является совокупность физико-химических свойств элементов, должны были сформиро-

ваться такие представления, которые бы отвечали наличию основных совокупностей элементов: главных и дополнительных подгрупп.

Как уже отмечалось, одним из первых мысль о наличии двух основных законов изменения свойств высказал Ж. Б. Дюма.

Этот «закон Дюма», на который Д. И. Менделеев обратил внимание еще в 1856 г., был существенно развит после 1869 г. и на базе учения о периодичности вылился в констатацию следующих различий между свойствами элементов главных подгрупп (I) и вставных декад (II):

1) разности атомных весов двух соседних элементов велики (I) или малы (II);

2) удельные объемы различаются (I) или близки (II);

3) у простых веществ наблюдается либо постепенный переход от металлов к неметаллам (I), либо они все являются металлами (II);

4) кислотно-основные свойства гидроокисей зависят не только от формы соединений, но и от положения элемента в системе (I), например $NaOH$ и $ClOH$, тогда как других (II), — по существу только от формы соединения: $Э(OH)_2$ — основные, $Э(OH)_3$ — амфотерные и т. д.;

5) окислительно-восстановительные свойства одних (I) выделяются резкостью и большим разнообразием, тогда как другие (II) скорее проявляют окислительные свойства в своих высших формах, а многие из простых веществ являются не самыми сильными восстановителями;

6) при образовании соединений переменной валентности у одних (I) выполняется правило четности SO_2, SO_3, Cl_2O, Cl_2O_3, Cl_2O_5, Cl_2O_7, тогда как у других (II) — следование ему не обязательно: CrO, Cr_2O_3, CrO_2, CrO_3; MnO, Mn_2O_3, MnO_2, MnO_3, Mn_2O_7;

7) устойчивость высших форм соединений одних (I) возрастает обратно пропорционально атомному весу и иногда изменяется при этом немонотонно, у других (II) устойчивость высших форм элемент-аналогов по группе возрастает с повышением атомного веса. В рядах сходных элементов (I) происходит постепенное возрастание валентности (кроме II и VI периодов), в рядах сходных элементов (II) валентность по кислороду сначала возрастает (до 7—8), а затем резко падает;

8) склонность к образованию комплексных соедине-

ний проявляют некоторые элементы (I) разряда и все элементы (II) разряда;

9) элементы (I) образуют соединения с органическими радикалами (элемент-органические соединения), тогда как элементы (II) таких соединений, как правило, не образуют (теперь такие соединения известны);

10) склонность к образованию цепей проявляют некоторые легкие элементы (I) разряда, особенно углерод (гомоцепи $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$) и кремний (гетероцепи $-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-$), в то время как элементы (II) разряда такой склонностью не обладают;

11) считалось, что молекулы простых веществ, образованных элементами (I), являются двухатомными (H_2, Cl_2, O_2, N_2) или полимерными (C_n), тогда как у элементов (II) — одноатомными. Многие аллотропные изменения элементов (I) были известны (O_2, O_3, различные модификации углерода, серы, фосфора), в то время как у элементов (II) они были установлены только для наиболее изученных элементов (железо);

12) склонность к образованию неопределенных соединений зафиксирована у тех и других (растворы, расплавы солей); отличия касаются, главным образом, металлических систем (II) и изоморфных смесей (I);

13) наибольшими индивидуальными особенностями — среди прочих групп — выделялись элементы четвертой группы (I), а также первой и восьмой (II).

Среди специфических закономерностей, обнаруженных в ходе развития учения о периодичности, особо должно быть выделено правило вторичной периодичности, открытое Е. В. Бироном в 1915 г.

Евгений Владиславович Бирон (1874—1919) — воспитанник Петербургского университета, ученик Д. И. Менделеева и Д. П. Коновалова, один из крупнейших русских физико-химиков. Продолжая работы Д. И. Менделеева по растворам, он стремился определить химические процессы растворения (1912), был одним из пионеров изучения комплексных соединений, образованных хлоридами олова и щелочных металлов

(1907). Его блестящие лекции, прочитанные студентам Петербургского университета и Лесного института, сохранились в памяти последующего поколения химиков как образец проблемного изложения химии. По его собственным словам, в этом он следовал «Основам химии» Д. И. Менделеева. Явление вторичной периодичности, открытое Бироном в 1915 г., явилось логическим следствием сделанных ранее наблюдений о немонотонном изменении свойств элементов в группах и рядах системы.

Так, определение теплоты образования соединений, осуществленное Ю. Томсеном, показало, что у Cl и I, S и Te, P и Sb наблюдается большее сродство к кислороду, чем у Br, Se и As. Шведский физик И. Ридберг и русский химик А. И. Базаров обратили внимание на немонотонность изменения атомных весов в рядах системы. По словам Менделеева, «по мере возрастания атомных весов отношения их то увеличиваются, то уменьшаются» [1].

Обобщив в 1915 г. подобные наблюдения, на которые ранее обращали внимание другие выдающиеся химики (Д. И. Менделеев, Ш. А. Вюрц, У. Рамзай, Л. А. Чугаев), в статье «Явления вторичной периодичности», опубликованной в Журнале Русского физико-химического общества, Е. В. Бирон вскрыл очень важную закономерность в учении о периодичности.

Правило вторичной периодичности он определил так: «В подгруппах периодической системы элементов многие свойства элементов и их соединений изменяются при последовательном увеличении атомного веса элемента не последовательно тоже, а периодически». Бирон иллюстрировал это положение, показав, что кислородные соединения элементов IV—VII групп подчиняются, а водородные не подчиняются правилу вторичной периодичности. При этом Бирон справедливо указал на связь явления со строением атомов, в результате чего, по его мнению, следовало ожидать таких же правильностей в оптических свойствах элементов.

Последующие открытия в этой области полностью подтвердили найденную Бироном закономерность. Ценный вклад в развитие этого направления учения о перио-

---

[1] Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 5, Спб., 1889, стр. 464.

дичности внесли ученые нашего города. В работе В. Я. Курбатова (1925) особо отмечалась мысль Д. И. Менделеева о большой индивидуальности элементов второго периода или типических элементов, подчеркивалась роль правила Бирона в раскрытии природы периодических изменений, а позднее (1934) указывалось на значение менделеевских предсказаний для понимания свойств таких элементов, как экасвинец и другие, о синтезе которых тогда мало кто помышлял.

Здесь следует упомянуть, что о работах Бирона писали в 20-е годы Б. Н. Меншуткин и М. А. Блох (в своих исторических очерках). После Отечественной войны интерес к правилу вторичной периодичности возрос еще более. Исследования С. А. Щукарева и его сотрудников (С. М. Ария, И. В. Василькова, М. П. Морозова, Л. С. Лилич, М. Е. Могилев, В. А. Латышева и другие) показали широкую распространенность правила Бирона: ему подчинялись не только ионизационные потенциалы и другие свойства атомов, но и некоторые сложные параметры, характеризующие комплексообразование, гидролиз, образование кристаллической решетки.

Большой вклад в пропаганду работ Д. И. Менделеева, Е. В. Бирона и С. А. Щукарева внес профессор Политехнического института В. П. Шишокин, впервые включивший материал о вторичной периодичности в учебную литературу для вузов.

Индивидуальность элементов и индивидуальные свойства атомов

По-видимому, следовало бы различать два понятия: индивидуальные свойства атома и индивидуальность элемента.

Первое понятие является функциональным. Каждое свойство свободного изолированного атома или атома, связанного с другими в простом или сложном веществе, есть характеристика, зависящая от тех аргументов (параметров), которые определяют это свойство (главное и орбитальное квантовое число, эффективный заряд ядра, полярность связи).

Часто употребляются такие выражения: самый прочный материал, наилучший проводник электрического тока, самый сильный восстановитель. При этом подразуме-

вается, что в данных условиях тот или иной материал обладает самым высоким (или самым низким) значением того свойства, которое вызывает интерес. Так, например, алмаз долгое время считался самым твердым из известных человеку материалов. Из него изготавливались резцы для бурения горных пород. Потом оказалось, что можно приготовить и другие материалы, например, карборунд, являющийся соединением углерода и кремния, который хотя и уступает по твердости алмазу, но может быть приготовлен искусственно, что расширяет возможность его использования.

Интересно отметить в этой связи, что в ряде работ русских и советских ученых была отмечена термическая прочность соединений как функция положения элементов в системе. Так, еще Н. Н. Бекетов указал, что наибольшее значение теплоты образования окислов элементов третьего периода (рассчитанное на 1 *г-атом* кислорода) приходится на соединение MgO, а для хлоридов (на 1 *г-атом* хлора) — на NaCl[1].

В дальнейшем И. С. Гаев[2] отметил, что максимальное значение свободной энергии образования ($\triangle G^{\circ}_{1000^{\circ}}$)карбидов наблюдается для элементов четвертой группы; нитридов — для третьей, а окислов — для второй (табл. 1).

Таблица 1

Соединения	R=Mg	R=Al	R=Si
Карбиды $1/yR_xC_y$	+10500	—10600	<u>—11110</u>
Нитриды $1/yR_xN_y$	—61670	<u>—97600</u>	—24900
Оксиды $1/yR_xO_y$	<u>—129000</u>	—101630	—83425

К числу уникальных соединений принадлежит вода. Это соединение обладает рядом замечательных свойств,

[1] Петренко-Критченко П. И. О периодическом законе. Укр. хим. журн., 1925, т. 1, вып. 3, стр. 337.

[2] Гаев И. С. О соответствии физико-химических свойств карбидов. «Журнал неорганической химии», 1956, т. 1, вып. 2, стр. 193.

которые, в частности, сделали возможным сохранение жизни в водоемах при значительном понижении температуры воздуха (лед не тонет, так как его плотность меньше плотности воды).

Если сопоставить температуры плавления и кипения водородных соединений элементов второго периода, то получится интересная картина (табл. 2).

Таблица 2

T, °C	CH_4	NH_3	OH_2	FH	Ne
$T_{пл}$	−184	−77,7	0	−83	−248,7
$T_{кип}$	−162	−33,4	+100	+19,5	−245,9

Вода имеет максимальное значение температур плавления и кипения (самые «ходовые» температуры на нашей планете).

И если разница между температурами плавления и кипения у воды не самая высокая (100 против 102,5 для фтористого водорода), то и здесь важна та особенность, которая делает воду одной из самых ассоциированных жидкостей (наличие водородных связей).

Вода выступает как амфотерный электролит, природу которого можно описать реакцией диспропорционирования:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-.$$

Наконец вода является при обычных условиях одним из плохих восстановителей (ее способны окислить только очень сильные окислители: $KMnO_4 + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow MnO_2 + H_2O_2 + KOH$) и не очень хорошим окислителем (водород из воды могут восстанавливать лишь самые активные металлы). Реакция внутримолекулярного окисления — восстановления ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$) начинается лишь при температурах 2000° C, а ее разложение (со взрывом) идет при $\sim$5000° C.

Изучение индивидуальных свойств различных соединений позволило значительно расширить диапазон их применения. Достаточно указать на применение графита и бериллия в ядерной, окислов азота и углерода в лазерной, ряда соединений в полупроводниковой технике и т. д.

По мере изучения влияния структуры веществ и их состава на свойства появляются возможности создания новых материалов. Это моделирование природных материалов ранее было основано на аналогии, определяемой положением элементов в системе. Так, например, А. Ф. Иоффе более 40 лет назад предсказал полупроводниковые свойства белого олова (сходство его структуры со структурой германия). Развитие физики и химии твердого тела, теории химической связи, внедрение новых физических методов исследования структуры вещества и механизмов их образования позволило создавать новые материалы, отыскивать такие свойства, которые наука не знала. Химия искусственно получаемых веществ — достояние науки XX века — значительно расширила возможности человека.

Понятие «индивидуальность элемента» иное. Индивидуальность элемента — это совокупность свойств его соединений, определяющая роль элемента в химической эволюции на Земле или в Космосе, а также иногда какую-либо важную область его применения.

Рассмотрим в качестве примера индивидуальность двух элементов: азота и серебра.

Вот как в «Основах химии» Д. И. Менделеев описывает индивидуальность азота: с одной стороны, непрочность многих азотистых соединений, стремящихся разложиться с образованием газообразного азота N_2, а с другой стороны, легкая растворимость солей азотной кислоты — вот два фактора, обеспечивающие круговорот азота в природе, особенности взаимосвязи между отдельными соединениями азота [1].

Интересно проследить за тем, как складывалось представление об индивидуальных свойствах серебра.

В процессе работы над развитием периодического закона и различными вариантами системы Д. И. Менделеев пришел к необходимости более подробно остановиться на специфических свойствах, присущих определенным группам или совокупностям элементов, а также на индивидуальных свойствах элементов. Группа меди оказалась особо интересной в этом отношении. С меди, серебра и золота начинались не новые периоды как в

[1] Менделеев Д. И. Основы химии, т. I, изд. 13, М.—Л., Гостехиздат, 1947, стр. 477.

случае Li, Na или K, а лишь новые ряды. Вместе с другими соседними элементами (VIII группа и подгруппа цинка) она помещалась в середине больших периодов и составляла как бы переход от типичных металлов (первой, второй главной подгрупп) к типичным неметаллам (галогены, подгруппа серы и т. п.).

В развитии представлений об индивидуальных свойствах серебра следующий шаг был сделан тогда, когда Д. И. Менделеев перешел к описанию свойств золота в сравнении со свойствами меди и серебра. Обнаружилось, что есть большое отличие в поведении тяжелых платиновых металлов и золота при их сопоставлении с аналогичными элементами двух предыдущих рядов (Fe, Co, Ni, Cu и Ru, Rh, Pd, Ag). Тем самым Д. И. Менделеев особо подчеркивал «двойное сходство золота», то есть его аналогию и по группе и по периоду. Это нашло свое выражение в том, что он стал помещать Cu, Ag и Au в VIII и в I группе.

Описывая в «Основах химии» сведения о серебре, Д. И. Менделеев отмечает ряд индивидуальных свойств этого элемента. Так, одно из них относится к способности серебра образовывать галоидные соли, характеризующиеся «некоторыми особенностями: до сих пор не встречающихся в других соединениях»[1]. Вследствие нерастворимости в воде и прочности они оказались интересными для системы элементов в том смысле, что были использованы для определения атомных весов многих элементов.

Особенно важной оказалась светочувствительность соединений серебра, приведшая к открытию фотографии. О способности галогенидов серебра изменять окраску под влиянием солнечного света было известно давно. Этот факт не мог остаться незамеченным Д. И. Менделеевым. И действительно, в «Основах химии» он уделяет этому вопросу определенное внимание, хотя, правда, делает при этом следующее замечание: «Мы не описываем здесь приемы этого производства, хотя в них находят применение некоторые химические реакции соединений серебра, потому что в отношении объяснения реакций, здесь происходящих, часто необходимо прибе-

[1] Менделеев Д. И. Основы химии, т. II, изд. 13, 1947.

гать к бойким гипотезам и еще потому, что технические приемы фотографии описаны в большинстве руководств физики».

Нельзя считать случайным, однако, тот факт, что в издававшемся при участии Д. И. Менделеева «Энциклопедическом словаре Брокгауза и Эфрона» был помещен ряд статей по научной и прикладной фотографии, редактированных Д. И. Менделеевым.

Какую роль играет серебро в фотографии? Пользуясь менделеевским термином «индивидуальность» элемента, можно сказать, что эта роль определилась *сочетанием* нескольких индивидуальных характеристик:

1) способностью солей серебра к фотохимическому распаду;

2) каталитическим действием микроколичества серебра, образовавшегося в процессе фотораспада и находящегося в свободом состоянии;

3) способностью ионов серебра (Ag^{+}) к комплексообразованию, играющему основную роль в процессе фиксирования;

4) достаточной коррозионной устойчивостью металлического серебра (благородный металл), которая обеспечивает сохранение образующихся в процессе экспонирования эмульсионного слоя серебряных центров проявления;

5) близостью кристаллографических параметров галидов серебра (особенно иодида серебра) и металлического серебра и, что, по-видимому, играет особую роль при образовании скрытого фотографического изображения.

Раскрытие природы индивидуальных свойств элементов в настоящее время ведется на созданной Д. И. Менделеевым методологической основе: 1) выявляются специфические изменения свойств свободных атомов, молекул и кристаллов — в соответствии с понятием о трех качественно различающихся уровнях организации вещества; 2) выявляются особености проявления индивидуальных свойств элементов в различных группах и рядах системы на основе представления об идее развития в неорганической природе («закон отрицания отрицания», то есть развитие по спирали); 3) теория индивидуального разрабатывается на основе представления о месте элемента в системе.

ПОНЯТИЕ «ИНДИВИДУАЛЬНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ» В СИСТЕМЕ ОБЩЕХИМИЧЕСКИХ (МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ) ПОНЯТИЙ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ

В соответствии со спецификой форм организации вещества (атомы, молекулы, кристаллы или макромолекулы) и изучаемых явлений (формы движения материи) изменяется характер проявления индивидуальности объектов. На раскрытие проблемы повлияли также новые данные о макро- и микромире, достигнутые наукой XX века.

Если в прошлом, до раскрытия строения материи, эта индивидуальность была окружена таинственной оболочкой, которую удалось слегка нарушить с помощью периодического закона, то теперь складываются условия для постижения причин индивидуальности и управления ею. Более полно раскрываются физические (структурные), химические (генетические), биологические (функциональные) и геологические (системные) аспекты индивидуальности.

Химическая индивидуальность оказалась тесно связанной с физической индивидуальностью тех объектов, из которых складывается уже самая простая химическая система — атом (ядра и электроны, состояние последних меняется в атомах с разным z, в молекулах и кристаллах). Химическая индивидуальность является составной частью биохимической и геохимической индивидуальности и играет важную роль в развитии органической и неорганической природы.

Остановимся кратко на характеристике химической индивидуальности и ее связи с другими (физической, геохимической и биохимической) в методологическом плане.

Химическая индивидуальность

Слова и понятия «химизм», «химическая индивидуальность» были нередко призваны отразить скрытое от простого наблюдения изменение, совершающееся внутри тел при их взаимодействии, некую таинственную подкладку, в которой «все дело». В одной из записных книжек Д. И. Менделеева, находящихся в архиве ученого при ЛГУ, есть такая запись: «Крупное от лета и зи-

мы до затмений, дня и ночи — оказалось и оказывается механическим, зависящим от положения, мелкое — химично, индивидуально. Чтобы быть крупным, надо уловить общее в индивидуальном».

Один из разделов своих лекций в курсе общей химии на Высших женских курсах (1887) Д. И. Менделеев назвал «Принцип индивидуальности», считая его одним из важнейших принципов естествознания.

«Естествознание нашло после великого труда исследований, — говорил Д. И. Менделеев на фарадеевской лекции в 1889 г., — индивидуальность химических элементов и потому оно может ныне не только анализировать, но и синтезировать, понимать и охватывать как общее, единое, так и индивидуальное, множественное. **Единое и общее**, как время и пространство, как сила и движение, изменяется последовательно, допускает интерполяцию, являя все промежуточные фазы. Множественное, индивидуальное, как мы сами, как простые тела химии, как члены своеобразной периодической функции элементов, как дальтоновские кратные отношения, характеризуется другим способом: в нем везде видны — при связующем общем — свои скачки, свои разрывы сплошности» [1].

Здесь Д. И. Менделеев правильно подметил связь проблемы индивидуальности элементов с уровнями организации вещества, с характером рассматриваемых процессов, с законами сохранения и изменения.

Еще в 1873 г. в «Программе десяти публичных лекций по химии» он, между прочим, считал необходимым выделить следующие пункты при рассмотрении связи химических и физических явлений, называя последние «гармоническими» (а химические — напротив «дисгармоническими»): «изучение тел и явлений природы сводится к двум понятиям: понятию о движении и понятию о частице... Законы постоянства или сохранения. Законы преобразования, или превращения. Ограниченность превращений» [2]. Учитывая, что далее Д. И. Менделеев писал о взаимосвязи химической формы движения с другими, следует отметить, что понятие химической ин-

[1] Менделеев Д. И. Периодический закон. М., изд. АН СССР, 1958, стр. 222.

[2] См. подробнее: Менделеев Д. И. Избранные лекции по химии М., «Высшая школа», 1968, стр. 171.

дивидуальности он безусловно связывал с законами сохранения и превращения.

Сознавая значение этой темы для развития и понимания химии, Д. И. Менделеев в 1887 г. прочитал в Петербурге публичную лекцию на эту тему.

Эти идеи Менделеева нашли сторонников среди ученых разных стран. Особенно широкое развитие они получили в нашей стране. (Д. П. Коновалов, В. А. Фок, В. Г. Хлопин, В. Л. Омелянский, С. А. Щукарев и многие другие).

В последние десятилетия стали обращать внимание на многие отличия в поведении атомов одного и того же элемента в соединениях, находящихся в газообразном и твердом состоянии. С. С. Уразовский привел интересные сведения о поведении изомеров и таутомеров при переходе из парообразного в конденсированное состояние[1]. Конечно, не случайно также то, что большинство неорганических соединений не имеет молекулярных аналогов[2]. По этим же причинам оценивали состояние электронов при переходе атомов из свободного состояния в металлическое. Так, Юм-Розери указывал на неравноценность электронов в свободном атоме никеля ($3d^8 \cdot 4s^2$) и в кристаллическом никеле (9,4 электрона в 3 d-состоянии и 0,6 электрона в 4 s-состоянии на 1 атом)[3].

Конечно, и теперь появляются работы, авторы которых, стремясь достигнуть некоторых обобщений, вынуждены отвлекаться от индивидуальных отступлений.

Дискуссии относительно понятия электроотрицательности и правила термохимической логарифмики были связаны также с необходимостью учета, наряду с общими принципами подхода, также и специфических (например, введение понятия об орбитальной электроотрицательности). Несовершенство «общего подхода», основанного на использовании одного из свойств, не являющегося общим для всех элементов, ярко проявилось на примере расчета теплоты образования интерме-

---

[1] Уразовский С. С. Молекулярный полиморфизм. Киев, изд. АН УССР, 1956.

[2] См. дискуссию по проблеме химического соединения Журнал неорганической химии, 1957, № 6, № 7.

[3] Юм-Розери. Электрониая теория для металлургов. М., «Металлургиздат», 1951, стр. 71.

таллических соединений, осуществленного О. Кубашевским на основе электроотрицательности элементов.

Как было показано С. А. Щукаревым с сотрудниками, экспериментальные данные по теплоте образования соединений магния, стронция и бария с элементами V группы противоречат такому подходу. Замена магния на барий должна была вызвать увеличение теплоты образования нитрида и висмутида, чего на самом деле нет.

Такая же картина повторилась при сравнении теплоты образования соединений магния и стронция с элементами V группы.

Аналогичные замечания высказывались и относительно «правила термохимической логарифмики» А. Ф. Капустинского. К. П. Мищенко сформулировал его следующим образом: «теплоты образования соединений, отнесенные к одному эквиваленту, являются линейной функцией логарифма менделеевского числа (порядкового номера) атомов для атомов, являющихся электронными аналогами»[1].

В ряде случаев (при образовании некоторых сложных соединений или комплексов в растворах) в силу большей или меньшей потери индивидуальности атоманалогов действительно наблюдается линейная зависимость энергетики от логарифма порядкового номера. Однако в других случаях оно находится в противоречии с правилом вторичной периодичности Е. В. Бирона, что признал и А. Ф. Капустинский[2].

Дискуссия по данной теме оказала плодотворное влияние на развитие представлений об особенностях изменения свойств[3] и о химической индивидуальности[4].

Что можно констатировать на основе рассмотренных примеров?

Наиболее общие свойства у объектов химии прояв-

---

[1] Мищенко К. П. «Журнал физической химии», 1956, т. 30, стр. 468.

[2] Капустинский А. Ф. Менделеев и современное развитие его идей. Изв. АН СССР, серия химическая, 1957, вып. 2, стр. 129.

[3] Ария С. М. [и др.]. Энтальпии образования бинарных соединений элементов главной подгруппы V группы. «Журнал органической химии», 1957, т. 27, вып. 5, стр. 1131.

[4] Голутвин Ю. М. О теплотах образования в бинарных неорганических системах. «Журнал физической химии», 1956, вып. 1, т 30, стр. 232.

ляются при сохранении структуры объекта. Если молекулы не взаимодействуют друг с другом, их индивидуальности не могут проявиться, следовательно, действуют законы идеальных газов или законы, подобные закону Генри-Дальтона. Если рассматривать разбавленные растворы, уподобляя их по физическим теориям Вант-Гоффа идеальным газовым системам, то придется наблюдать проявление законов, зависящих только от концентрации растворенных веществ (законы Рауля, Вант-Гоффа, Пфейфера). Но хорошо известно, что при переходе к концентрированным растворам, когда индивидуальная природа компонентов начинает сказываться, наблюдаются соответствующие отклонения, о которых много пишут со времени обсуждения теории Дэбая-Хюккеля.

Вполне понятно, что законы термодинамики, описывающие химические явления, исходя из наиболее общих принципов сохранения (I начало термодинамики) и изменения (II начало и теорема Нернста), не могут учитывать разнообразия химических превращений. Почти 40 лет назад С. А. Щукарев справедливо писал: «Термодинамика гордится общностью своих законов, но зато она теряет в конкретности; для вывода ее законов, именно в силу их дифференциальной формы, индивидуальность конкретного химического соединения безразлична» [1].

В последнее время [2] развитие многих областей физической химии и химической термодинамики осуществляется с учетом новых задач: выявления индивидуальных особенностей объектов и причин отклонения от аддитивности в конкретных случаях, изучение отличия кинетических факторов от термодинамических, раскрытие механизма индивидуального, единичного элементарного акта.

Вот почему в химии за последнее время отмечено стремление подвергнуть критическому рассмотрению некоторые незыблемые, казалось бы, положения, установленные без учета специфических или индивидуальных

[1] Щукарев С. А. О значении атомного веса для характеристики химических элементов. Труды Юбилейного Менделеевского съезда, т. II, М.—Л., изд. АН СССР, 1937, стр. 360.

[2] См.: Герасимов Я. И. Предисловие редактора к переводу «Физической химии» Мельвин-Хьюза. М., ИЛ, 1962.

черт и, следовательно, не опиравшиеся на использование тех свойств, которые эти черты индивидуального поведения могли охарактеризовать.

Можно указать на работы А. В. Сторонкина (критика некоторых сторон метода физико-химического анализа [1]), Б. Ф. Ормонта (о необходимости расширения круга исследований зависимости «состав — свойство» до исследования условия образования «состав — строение — свойство» [2]), В. И. Лебедева (ограниченность законов кристаллохимии Гольдшмидта, не учитывающих характера химической связи, а выведенных из закономерностей строения кристаллических тел [3]). Приведены примеры, относящиеся к некоторым работам ленинградских химиков, но их число можно увеличить.

Сохранение общего или проявление индивидуального в химии можно показать на примере сопоставления свойств (свободных атомов и соединений) хлора и марганца. Тогда мы увидим, как проявляются те законы внутренней механики атомов, о наличии которых так много писал Д. И. Менделеев, сознававший, что даже «когда не имеется вовсе химического превращения, когда вещества остаются теми же, чем и были, все же существует то движение, которое несомненно составляет химическую динамику» [4]. Д. И. Менделеев справедливо полагал, что «...химические воздействия всякого рода совершаются, конечно, через преобразование этих внутренних движений, о природе которых пока еще мало что известно, но которые надо признать уже в силу совокупности современных сведений о движении, всюду в природе господствующем» [5].

Итак, если мы возьмем свободные атомы хлора и марганца, то несмотря на наличие одинакового числа валентных электронов, существенные индивидуальные отличия соединений сохраняются вплоть до такого со-

---

[1] Сторонкин А. В. Критика некоторых принципов и понятий физико-химического анализа. «Журнал физической химии», 1956, т. 30, вып. 1, стр. 206.

[2] Ормонт Б. Ф. Беречь традиции Д. И. Менделеева в современной неорганической химии. ЖНХ, 1957, т. 2, вып. 2, стр. 1209.

[3] Лебедев В. И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Изд. ЛГУ, 1969.

[4] Менделеев Д. И. Соч., т. 15, стр. 446.

[5] Менделеев Д. И. Соч., т. 8, стр. 642—645

единения с **высшей** валентностью, которое, являясь кристаллическим, может обладать способностью к **изоморфизму**[1].

Незначительных индивидуальных отличий в ионах ClO_4^- и MnO_4^- оказалось недостаточно, чтобы препятствовать образованию изоморфной смеси $KClO_4$ и $KMnO_4$.

Означает ли это, что в соединениях хлора и марганца, где валентность указанных элементов не достигла высшей, не может быть сходных свойств? Всем известно, что окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства соединений (а в первом случае — и простых веществ) этих двух элементов существенно отличаются. Да, это так, и тем не менее общим свойством их соединений с промежуточными валентными состояниями оказывается способность к диспропорционированию.

$$4K\overset{+5}{Cl}O_3 = 3K\overset{+7}{Cl}O_4 + KCl;$$

$$3K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + H_2O = 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + \overset{+4}{Mn}O_2 + 4KOH.$$

Первая реакция идет при нагревании в присутствии катализатора, для осуществления второй — необходим растворитель и кратковременное воздействие света.

Таким образом, задача понимания химической индивидуальности (на химическом уровне она может быть соотнесена с учением о периодичности) может быть детализирована: необходимо рассмотреть индивидуальность объектов, определяющих химическое изменение на различных уровнях: от электронно-ядерного до макромолекулярного (или кристаллического).

Физическая индивидуальность

По мере обнаружения более мелких кирпичей мироздания, чем атомы химических элементов, возник вопрос о степени проявления их индивидуальности. С одной стороны, эти частицы все больше удалялись от тех объектов, к которым этот термин был применим (социальные коллективы, живой организм, клетки, химические

---

[1] См. подробнее: Макареня А. А. Периодический закон Д. И. Менделеева и современная химия. Л., «Знание», 1969, стр.10—11.

соединения, атомы). Казалось, что в этом случае вообще неуместно рассматривать их индивидуальность. Однако, с другой стороны, с ростом числа элементарных и фундаментальных частиц возникла проблема их классификации, а, значит, и сопоставления, обнаружения сходства и различия. Эти частицы, например электроны, принадлежали различным атомам, и естественным критерием их индивидуальности был принцип В. Паули. В результате этого, наряду с принципом неразличимости электронов в атомах, согласно которому отвергалась применимость понятия «индивидуальность электрона в атоме», появилось противоположное стремление: объяснить химическую периодичность, исходя из принципа В. Паули. Такое понимание было явным искажением истины. Химическая индивидуальность (и периодичность), хотя и связана с физической, однако является более сложной.

Очень показательны заявления, которые остались в памяти одного поколения. 29 сентября 1936 г., выступая с лекцией «Строение материи и искусственная радиоактивность» на Первом Менделеевском чтении, устроенном Академией наук СССР в память Д. И. Менделеева, Ф. Жолио-Кюри сказал: «В течение последних лет повторные усилия физиков и химиков, направленные на штурм бесконечно малой частицы — атома, — изменили в очень короткий срок наше представление о материи... **Вся глубокая индивидуальность атома кроется в его ядре»**[1] (подчеркнуто мною — А. *М.*).

Теперь известно, что поведение электрона (и проявление его индивидуальности) зависит от того, к какой системе взаимодействующих частиц он принадлежит. Поэтому различают поведение электрона в электромагнитном поле, в поле ядра атома (с разным z), в поле нескольких ядер (в молекуле), в поле большого числа ядер (кристалл).

В книге «Физика наших дней» в разделе «Поверхность Ферми (металл открывает тайны)» написано: «Сотни лабораторий во всем мире заняты кропотливым и тщательным изучением сложного и еще не открывшегося нам до конца мира квазичастиц... Металлы с этой

[1] Жолио Ф. Строение материи и искусственная радиоактивность. Изв. АН СССР, серия химическая, т. 4, 1936, стр. 621.

точки зрения еще недавно были изучены крайне слабо. До последнего времени электроны металла, определяющие большинство его самых разнообразных свойств, даже искушенному физику казались похожими друг на друга...».

Однако в последнее время ситуация изменилась: «Удалось найти методы проникновения в мир квазичастиц, столь тщательно скрытый за блестящей поверхностью металла. Электроны... обрели индивидуальность»[1] (например, электроны железа отличаются от электронов меди, так как обладают различными поверхностями Ферми).

Подобный подход рассматривается в учебной литературе[2] и читатель сам может сопоставить систему рассуждений, относящихся, например, к поверхности Ферми для металлов I группы.

Раскрытие природы физической индивидуальности продолжается.

Учение Д. И. Менделеева о химической индивидуальности и геохимии

В развитии геохимии, как вообще в развитии естественных наук, особую роль сыграли термодинамика, основные представления квантовой механики, а также ядерная физика. Только благодаря им могли быть найдены новые и объяснены старые законы распределения элементов и их состояния в минералах, изучены распространенность и миграция элементов.

Создается впечатление, что те химические аспекты в геохимии, которые были связаны с открытием периодического закона, постепенно отступают на второй план, кажутся современным ученым слишком качественными, принадлежащими истории. Между тем опыт решения вопроса о химических и геохимических аналогах, о химической и геохимической индивидуальности, намеченный еще Д. И. Менделеевым, представляется крайне важным

[1] Каганов М. И., Филатов А. П. Физика наших дней. Сборник статей. М., «Знание», 1972, стр. 160—161.

[2] Брандт Н. Б., Чудинов С. М. Электронная структура металлов. Изд. МГУ, 1973, стр. 111—116.

для понимания особенностей той формы движения материи, которая названа «геологической»[1].

Сравнение различных, в том числе геохимических свойств элементов, лежало в основе менделеевского подхода к признанию двух типов элемент-аналогов, по современной терминологии — элементов главных подгрупп и переходных элементов.

Особую роль в работах Д. И. Менделеева, посвященных периодическому закону, играло понятие о «месте элемента» в системе. При этом Д. И. Менделеев исходил из необходимости сопоставления свойств элементов не в том порядке, в каком они стоят в таблице с главными и дополнительными подгруппами, а в том, в каком они соответствуют **четным** и **нечетным** рядам (этот подход стал особенно плодотворным после открытия вторичной периодичности Е. В. Бироном в 1915 г.).

Д. И. Менделеев, с одной стороны, обращает внимание на то, что химическая аналогия между элементами **может** привести к аналогии геохимической («природные спутники обыкновенно суть атом-аналоги»)[2]. Например, об экаалюминии (ныне — скандий) Д. И. Менделеев писал: «этот металл, наверное, не из числа спутников церия». Экасилиций (германий) Д. И. Менделеев рекомендовал искать в минералах, содержащих титан и цирконий.

С другой стороны, Д. И. Менделеев понимал **сложность** факторов, влияющих на геохимическую индивидуальность элемента. Поэтому он подчеркивал, например, что германий надо искать не **только вместе** с титаном, но и вместе с мышьяком, то есть с элементом другой группы периодической системы.

В истории геологии вообще и геохимии в частности уже было рассмотрено это сложное взаимоотношение факторов, ведущее к эволюции в неживой природе[3].

[1] Кедров Б. М. О геологической форме движеиия в связи с другими его формами. В сб.: «Взаимодействие наук при изучеиии Земли», М., «Наука», 1964, стр. 129.

[2] Кедров Б. М. Периодический закон Д. И. Меиделеева и геохимия. В сб.: «Очерки по истории геологических знаний», Вып. 4, М., изд. АН СССР, 1955, стр. 3—41.

[3] Трусов Ю. П. Предмет и метод геохимии и некоторые вопросы взаимодействия иаук на современиом этапе развития естествознания. В сб.: «Взаимодействие иаук при изучении Земли». М., «Наука», 1964, стр. 234.

Следует обратить внимание на понятие «геохимическая индивидуальность», непосредственно вытекающее из представлений Д. И. Менделеева о геохимических аналогах и «химической индивидуальности» [1].

Из чего складывается геохимическая индивидуальность элемента? По-видимому, геохимическая индивидуальность является производной физической и химической индивидуальности, проявляющихся в конкретных условиях планеты.

Физическая индивидуальность (микромир) определяет содержание элемента в космосе и, как следствие (хотя и сложным образом опосредованное), — его содержание в лито-, гидро- и атмосфере. Например, величина так называемого упаковочного коэффициента выделяет распространенность таких элементов, как гелий или железо.

Физическая индивидуальность (макромир, то есть влияние массы) делает более характерными для земной коры самые тяжелые из распространенных в космосе элементов (кислород, кремний, алюминий, кальций, железо, титан) и менее характерными два основных элемента космоса — водород и гелий из-за малых весов их атомов и относительной легкости потери атомов этих элементов из земной атмосферы.

Химическая индивидуальность проявляется в геохимической индивидуальности через радиус иона, термодинамическую прочность соединений, аналогию в поведении разных элементов, способность элементов образовывать легколетучие или труднолетучие, легкорастворимые или труднорастворимые соединения.

При сравнении элементов главной и дополнительной подгруппы одной и той же группы периодической системы обнаруживается аналогия между ними, максимально проявляющаяся в высших формах соединений. В низших формах соединений этого сходства, как правило, не существует. Таким образом, в высших формах соединений можно наблюдать определенную потерю индивидуальности.

В результате того, что геохимическая индивидуаль-

---

[1] Щукарев С. А., Макареня А. А. Об индивидуальности химических элементов. В сб.: «Философские вопросы химии». Изд. Ростовского университета, 1972, стр. 25.

ность является сложной функцией от физической и химической индивидуальностей, химические аналоги не всегда являются аналогами геохимическими. Например, ведущими элементами в пегматитах, по А. Е. Ферсману[1], являются такие разные по электронной структуре атомов и, следовательно, по положению в периодической системе элементы, как натрий, алюминий, кислород, редкоземельные элементы. Запрещенными элементами в пегматитах также оказываются элементы, весьма далекие друг от друга по химическим свойствам, например: аргон, никель, кадмий, селен. Другой пример: гелий оказывается включенным в некоторые минералы не благодаря своей химической индивидуальности, а благодаря физической индивидуальности — образованию при альфа-распаде тяжелых элементов.

Концентрации редких элементов (элементов с низкими кларками) в пегматитах являются сложными следствиями физической индивидуальности (распространенности). Но и химическая индивидуальность влияет на распространенность элементов: калий, хлор, сера имеют возможность образовывать прочные соединения в земной коре, а аргон такой способностью не обладает. В результате аргон имеет некоторую возможность покидать Землю через атмосферу и его количество на Земле (кларк) ниже, чем у перечисленных выше соседних с ним элементов.

Геохимическая индивидуальность проявляется в том, что одному составу может соответствовать несколько кристаллических форм. Природа «выбрала» при данных условиях ту или иную форму, «сообразуясь» с законами кристаллографии, с радиусами атомов (ионов), их электронным строением и возможностями изменения состояния атомов с изменением внешних условий. Следующий этап в развитии геохимической индивидуальности проявляется в выборе «спутников» минерального вида. По-видимому, среди таких спутников исторически были наиболее изучены два типа: 1) изоморфные смеси в широком смысле — здесь наблюдается потеря химической индивидуальности из-за малой концентрации; 2) классические изоморфы элемент-аналогов в определенной сте-

[1] Ферсман А. Е. Пегматиты СССР. М.—Л., изд. АН СССР, 1936.

пени окисления; в частности, при переходе в высшую форму соединения происходит потеря, если так можно выразиться, «внутренней» химической индивидуальности.

Биохимическая индивидуальность

Более 15 лет назад президент Американского химического общества Р. Уильямс в монографии «Биохимическая индивидуальность» писал: «Проблемы здоровья человека и его благополучие в целом приобретают совершенно иной характер, если исходить из того, что все человечество состоит не из индивидов с нормальными признаками, а из таких индивидов, у которых хотя бы некоторые из многочисленных признаков выходят за пределы нормы» [1]. Между тем «подавляющее большинство научных трудов в области физиологии, биохимии, фармакологии или психологии посвящено изучению... «„нормального человека“ и его реакций. Значение изменчивости при этом либо просто целиком отвергается, либо отводится на второй план» [2].

Автор приводит пример, как при обследовании группы пациентов оказалось, что у одного больного наблюдалось пониженное содержание сахара в крови, у другого — повышенное содержание мочевой кислоты в крови, у третьего — пониженное содержание амилазы в сыворотке, у четвертого — повышенное содержание щелочной фосфатазы, а у пятого — повышенное содержание ацетилхолинэстеразы.

Усиленное внимание к проблеме биохимической индивидуальности организма привело в последние годы к существенным изменениям в ряде разделов биологии и медицины. Был подорван тезис о том, что невозможно бороться с «наследственными болезнями». Биологическая изменчивость под влиянием окружающей среды стала предметом пристального внимания ученых. Накоплены значительные данные об индивидуальной чувствительности людей и животных к различным лекарственным препаратам и вредным веществам, содержащимся в окружающей среде.

---

[1] Уильямс Р. Биохимическая индивидуальность. Основы генетотрофной концепции, стр. 13.

[2] Там же, стр. 15.

Таким образом, раскрытие сущности биохимической индивидуальности будет иметь глубокие социальные и моральные последствия.

В. И. Ленин писал, что «„индивидуальности“ существуют не только в духовном, но и физическом мире»[1].

Индивидуальность — есть результат развития природы вещей в мире, есть результат их изменчивости и причина эволюции. Каждый тип объектов характеризуется своим уровнем или интервалом развития индивидуальности.

Химическая индивидуальность связана с целостностью химических форм организации вещества (атомы, молекулы, кристаллы и их «производные»), с подвижностью их составных частей, регламентируемой их составом, внутренними связями и внешними условиями.

ЛИТЕРАТУРА

П. С. Алексеев. Развитие представлений о структуре атома. Новосибирск, «Наука», 1968.
Б. Г. Ананьев. Человек как предмет познания. Изд. ЛГУ, 1969.
В. М. Замяткина, Ю. Н. Кукушкин, А. А. Макареня. Лев Александрович Чугаев. К столетию со дня рождения (1873—1973). Л., «Наука», 1973.
А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. «Химия», 1970.
М. Кальвин. Химическая эволюция. М., «Мир», 1971.
Б. М. Кедров. Макроанатомия великого открытия. М., «Наука», 1970.
А. А. Макареня. Д. И. Менделеев и физико-химические науки. М., «Атомиздат», 1972.
А. А. Макареня. Пути развития общей химии в СССР. «Журнал общей химии», 1972, № 12, стр. 2593—2601.
Е. П. Ожигов. Определение методом Д. И. Менделеева свойств элементов и их соединений в крайних частях периодической системы. «Журнал общей химии», 1964, т. 34, стр. 3519—3523.
И. Н. Семенов. Вторичная периодичность. Метод. пособие, Л., «Знание», 1972.
И. И. Черняев. Комплексообразование и индивидуальные свойства химических элементов периодической системы. Вестник ЛГУ, 1957, № 22, стр. 158—168.
С. А. Щукарев. Сходство и различие элементов горизонтальных, вертикальных и диагональных сечений таблицы Д. И. Менделеева в свете электронной теории. «Журнал неорганической химии», 1969, т. 14, стр. 2611—2625.

[1] Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 1, стр. 430.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Цена 7 коп.